

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L33: Entry 7 of 69

File: JPAB

Apr 7, 2000

PUB-NO: JP02000099995A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000099995 A
TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: April 7, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

USAMI, YOSHIHISA

KUBOTA, HIDEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJI PHOTO FILM CO LTD

APPL-NO: JP10283410

APPL-DATE: September 18, 1998

INT-CL (IPC): G11 B 7/24; G11 B 7/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium which exhibits high reflectivity, is capable of dealing sufficiently with high-speed recording and reproducing and has high preservation stability.

SOLUTION: This optical information recording medium is an optical information recording medium of a heat mode type having a dyestuff recording layer capable of recording information on a transparent substrate by irradiation with a laser beam and a metallic reflection layer thereon. The carbon atom coexistence region in the metallic reflection layer exists within 5 nm from the surface of the dyestuff recording layer in the thickness direction of the metallic reflection layer. This process for producing the medium described above includes a stage for forming the dyestuff recording layer by applying a dyestuff-containing coating liquid on the transparent substrate and a stage for forming the metallic reflection layer by utilizing a sputtering method on the dyestuff recording layer in an atmosphere of $\leq 9 \times 10^3$ Pa in the ultimate vacuum degree within a sputtering chamber while allowing inert gas to flow into the chamber.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-99995

(P2000-99995A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 D 5 D 0 2 9
			5 3 8 F 5 D 1 2 1
7/26	5 3 1	7/26	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-283410

(22) 出願日 平成10年9月18日(1998.9.18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 宇佐美 由久

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 久保田 秀幸

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

Fターム(参考) 5D029 MA13 MA14

5D121 AA05 EE03 EE14 EE17

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い反射率を示し、かつ高速記録再生に十分対応でき、保存安定性の高い光情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 透明基板上にレーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層およびその上に金属反射層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、該金属反射層中の炭素原子混在領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から5 nm以内にあることを特徴とする光情報記録媒体。透明基板上に色素含有塗布液を塗布することにより色素記録層を形成する工程、次いで該色素記録層の上に、スパッタ室内の到達真空度が 9×10^{-3} Pa以下の雰囲気下で、該室内に不活性気体を流通させながらスパッタ法を利用して金属反射層を形成する工程を含む光情報記録媒体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上にレーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層およびその上に金属反射層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、該金属反射層中の炭素原子混在領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から5 nm以内にあることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 金属反射層中の金属原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面側から2.5 nm以内にある請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 金属反射層が、Ag、もしくはAgとPt、Cu、Au及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とからなる合金の層である請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 透明基板上に色素含有塗布液を塗布することにより色素記録層を形成する工程、次いで該色素記録層の上に、スパッタ室内の到達真空度を 9×10^{-3} Pa以下の雰囲気下で、該室内に不活性気体を流通させながらスパッタ法を利用して金属反射層を形成する工程を含む光情報記録媒体の製造方法。

【請求項5】 金属反射層が、Ag、もしくはAgとPt、Cu、Au及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とからなる合金の層である請求項4に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザ光を用いて情報の記録及び再生を行うことができるヒートモード型の光情報記録媒体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体（光ディスク）は、追記型CD（所謂CD-R）として知られている。このタイプの光ディスクは市販のCDプレーヤを用いて再生できる利点を有しており、最近のパーソナルコンピュータの普及に伴ってその需要も増大している。

【0003】CD-R型の光ディスクの代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金属からなる反射層、さらに樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの光情報記録媒体への情報の書き込み（記録）は、近赤外域のレーザ光（通常780 nm付近の波長のレーザ光）を照射することにより行われ、色素記録層の照射部分がその光を吸収して局所的に温度上昇し、物理的あるいは化学的な変化（例えば、色素の熱分解によるビットなどの生成）が生じてその光学的特性を変えることにより情報が記録される。一方、情報の読み取り（再生）も通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射することにより行われ、色素記

録層の光学的特性が変化した部位（ビットなどの生成による記録部分）と変化しない部位（未記録部分）との反射率の違いを検出することにより情報が再生される。

【0004】色素記録層を有するCD-Rは、市販のCDプレーヤで再生できるように、近赤外域のレーザ光に対する反射率は、CD規格で少なくとも65%は必要であるとされている。このため、一般にCD-Rには前記のように金属からなる反射層が設けられている。反射層の形成には、従来から添付の図6に示すようなスパッタ装置10が一般に用いられている。図6は、一対の陰極と陽極からなる二極グロー放電管構造を有する代表的なスパッタ装置10のスパッタ室1内の模式図を示すもので、陰極2はターゲット（反射層用の金属材料）に相当し、陽極3は基板（色素記録層を有する基板4）のホルダーの役目を兼ねている。スパッタによる反射層の形成は、上記の装置を用いて以下に行われる。即ち、チャンバ（スパッタ室1）内に不活性ガス（通常アルゴンガス）を導入しながらチャンバ内を真空に保って電極間に電圧を印加すると、電極間にグロー放電が発生する。このグロー放電によって放電空間に不活性気体からなるプラズマ（アルゴンプラズマ）が生成する。このプラズマ中の正イオンが、陰極付近の陰極電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突して、ターゲット表面をスパッタ蒸発させる。スパッタ粒子は、陽極上に配置された基板4（色素記録層）上に沈着してターゲット材料からなる薄膜（反射層）が形成される。従来、反射層の材料は、高い反射率が得られ、また耐食性などに優れているなどの理由で金（Au）が一般に用いられている。そしてスパッタ時、チャンバ内の到達真空度は、装置が大掛かりになるなどの製造上の理由から 10^{-2} Pa（パスカル）が上限であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、高速記録再生用の光情報記録媒体が求められている。このため、反射率はできる限り高いことが望ましい。より高い反射率を実現するために、色素記録層と反射層の界面では、できる限り大きな光学特性上の差があることが好ましい。即ち、その界面での再生レーザ光の波長に対する屈折率や消衰係数ができる限り大きな差（絶対値の差）を生じるように色素記録層と反射層とをそれぞれ設計することが好ましい。また色素記録層上に反射層を積層する際には、その界面には異質な層が介在することなく、その界面で二つの層が完全に分離されていることが望まれる。異質な層が存在すると、反射率は低下し、所期の反射率を得ることが困難になる。本発明者は、従来の製造法に従って形成される反射層を検討した結果、得られる反射率は十分高いとは言えないことが判明した。特に、反射層をAuに比べてコスト的に有利であるAgなどの金属で形成した場合には、高い反射率が得られにくくなることがわかった。そのため、従来では、色素記録層の層厚

を厚くしたり、また最適な色素材料を選択することで必要な反射率を確保していた。しかし、本発明者の更なる検討では、色素記録層の厚みが厚くなるにつれて、記録再生特性が低下し、特に高速記録再生ではジッター値が上昇しやすくなり、また保存安定性も低下しやすくなることがわかった。

【0006】本発明の目的は高い反射率を示す光情報記録媒体を提供することである。特に本発明の目的は、AgあるいはAg合金等の金属材料を用いて反射層を形成した場合においても高い反射率を示す光情報記録媒体及びその製造方法を提供することである。また本発明の目的は、高速記録再生に十分対応でき、保存安定性の高い光情報記録媒体及びその製造方法を提供することでもある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、金属からなる反射層をスパッタによって形成する際のスパッタ条件に着目し、スパッタ条件による反射率への影響について検討を行った。その検討によると、従来のスパッタ条件では、チャンバ内の到達真空度が十分高くないために、チャンバ内には活性気体（酸素、水蒸気）が多く残存する。このようなスパッタ条件下でスパッタを行うと、色素記録層側の金属反射層の表面側に不純物層が形成されやすく、その結果、所期の反射率が得られにくくなることが判明した。そして本発明者は、上記のような不純物層は、以下のようにして形成されるものと推定している。即ち、スパッタ時、放電空間には不活性気体のプラズマと共に活性気体のプラズマが生成する。一方、スパッタ開始時は色素記録層上には反射層は形成されておらず、色素記録層が露出した状態である。活性気体のプラズマは、不活性気体のプラズマや発生したスパッタ粒子と衝突を起し、更に色素記録層に衝突し、そこで色素を分解、あるいは酸化させ、その分解物や酸化物を生成させる。従って色素記録層側の反射層の表面（界面）ではスパッタされた金属と共に色素の分解物等が混在した不純物層が形成されることが考えられる。本発明者の更なる研究により、従来に比べてスパッタ時のチャンバ内の到達真空度を高め、チャンバ内から活性気体を更に除去した雰囲気下でスパッタを実施することにより、上記色素の分解物等の生成が抑制され、従って、不純物層の形成を抑制できることが見出された。

【0008】本発明は、透明基板上にレーザ光の照射により情報を記録することができる色素記録層およびその上に金属反射層を有するヒートモード型の光情報記録媒体であって、金属反射層中の炭素原子混在領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から5.0 nm以内にあることを特徴とする光情報記録媒体にある。

【0009】また本発明は、透明基板上に色素含有塗布液を塗布することにより色素記録層を形成する工程、次いで該色素記録層の上に、スパッタ室内の到達真空度が

9×10^{-3} Pa以下の雰囲気下で、該室内に不活性気体を流通させながらスパッタ法を利用して金属反射層を形成する工程を含む光情報記録媒体の製造方法にもある。

【0010】本発明の光情報記録媒体およびその製造方法は以下の態様であることが好ましい。

(1) 金属反射層中の炭素原子混在領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から4.5 nm（更に好ましくは、3 nm、特に好ましくは、2 nm、最も好ましくは、1 nm）以内にある。

(2) 金属反射層の金属原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域が、色素記録層側の表面から金属反射層の厚さ方向に対して2.5 nm（更に好ましくは、1.5 nm、特に好ましくは、1 nm、最も好ましくは、0.5 nm）以内にある。

(3) 金属反射層が、Ag、もしくはAgとPt、Cu、Au及びAlからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とからなる合金の層である（更に好ましくは、Agである）。

(4) 光情報記録媒体の製造方法において、スパッタ室内の到達真空度が $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ Pa（更に好ましくは、 $5 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$ Pa、特に好ましくは、 $8 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-3}$ Pa）の雰囲気下でスパッタ法を利用して金属反射層の形成を行う。

(5) 光情報記録媒体の製造方法において、不活性ガスの流量が1~100 sccm（更に好ましくは、1.5~80 sccm、特に好ましくは、5~70 sccm、最も好ましくは、20~60 sccm）の範囲にある。

(6) 色素記録層の厚みが、50~300 nm（更に好ましくは、80~250 nm、特に好ましくは、100~200 nm）の範囲にある。

(7) 反射層の厚みが、20~500 nm（更に好ましくは、50~300 nm、特に好ましくは、50~200 nm）の範囲にある。

(8) 反射層の上に更に保護層を有する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、透明基板上に、色素記録層およびその上に金属反射層を有する。そして金属反射層中の炭素原子混在領域が、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から5 nm以内にあることを特徴とするものである。即ち、本発明は、色素記録層側の反射層表面に形成される炭素原子混在領域（不純物層）をできる限り減少させたことにある。そして更に好ましくは、炭素原子混在領域において、金属原子より炭素原子の存在量が多い領域（不純物存在領域）をできる限り減少させたことにある。これらの特徴的な要件を満たすことにより、高い反射率を達成することができる。上記のような炭素原子混在領域は、例えば、オージェ電子分光法を利用して測定することができる。以下に、オージェ電子分光法を利用した測定法を詳述する。尚、本発明では、特に、上記不純物層が、金属反射

層をAg、あるいはAg合金を用いた場合に形成され易くなるために、以下では、Agを用いた場合を例にとって説明する。

【0012】図1及び図2は、本発明の一態様である光情報記録媒体の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフを示すものである。尚、図2は、図1の拡大図を示す。そして図1及び図2の横軸は、Ag反射層の色素記録層側表面からの厚み(nm)を表し、縦軸は、Ag原子と炭素原子の存在量の比を表す。即ち、図1及び図2は、それぞれAg反射層の色素記録層側の表面にオージェ電子分光法に従って電子線を照射し、その厚み方向にエッチングを行った時のAg反射層中に存在するAg原子と炭素原子の割合を示すものである。但し、一般に、オージェ電子分光法による分析では、計測系に生じるノイズがバックグラウンドとして出現してくるために、実際に得られるグラフ(データ)では、Ag反射層中に存在しているAg原子と炭素原子の割合が不明確になる。そのため、本発明では、バックグラウンドとして検出されるそれぞれの原子の測定量を除外する補正を行い、Ag反射層中のみから測定されるAg原子と炭素原子が全体で1(Ag原子+C原子=100%)となるように調整した。

【0013】図1及び図2から、Ag反射層中のAg原子は、その表面(反射層表面からの厚さが0nmのところ)では、約0.45の割合で存在していることがわかる。そして、反射層の厚みが増加するに従ってAg原子の割合も増え、その厚みが約1nmの付近でその割合がほぼ1になる。それ以後の挙動は、厚みが増えてもAg原子の割合は、ほぼ一定の値(Ag+C=1で示される線上)で推移する。一方、Ag反射層中の炭素原子は、その表面では、約0.55の割合で存在しているが、厚みが増すにつれて、Ag原子とは反対の挙動を示す。即ち、反射層の厚みが増すにつれて炭素原子の割合は減少し、厚みが約1nmの付近でその割合がほぼ0になる。このことから、図1の例の場合、Ag反射層の色素記録層側の表面から厚みが約1nmの付近の領域までが、Ag反射層中の炭素原子混在領域であり、Ag反射層の厚みが1nm付近以降の領域が、Ag原子からなる純粋反射層が形成されている領域であることがわかる。しかし、図1及び図2に示されるように、純粋反射層を示す領域のグラフはAg+C=1で示される線上で変動しているため、炭素原子混在領域とAg原子からなる純粋反射層の領域との境界を特定することは困難である。このため、本明細書では、図1のように、Ag原子からなる純粋反射層を示す領域に対して90%の領域を便宜的に純粋反射層の領域(図1において、Ag原子のグラフと直線aで示される交点より厚み方向の領域)とみなし、炭素原子混在領域とAg原子からなる純粋反射層の領域との境界を特定した。この方法によると、図1の場合、

Ag反射層中の炭素原子混在領域は、Ag反射層の色素記録層側の表面から厚みが0.6nmまでの領域であることがわかる。また、図2から明らかなように、Ag原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域は、Ag反射層の表面側からその厚みが0.1nm(Ag原子と炭素原子のグラフの交点)までの領域である。

【0014】上記の例は、本発明を説明するための好ましい一態様であるが、上記の方法に従い測定される本発明の金属反射層中の炭素原子混在領域は、金属反射層の厚さ方向に色素記録層側の表面から4.5nm(更に好ましくは、3nm、特に好ましくは、2nm、最も好ましくは、1nm)以内にあることが好ましい。また、金属反射層中の炭素原子混在領域において、金属反射層の金属原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域は、色素記録層側の表面から金属反射層の厚さ方向に対して2.5nm(更に好ましくは、1.5nm、特に好ましくは、1nm、最も好ましくは、0.5nm)以内にあることが好ましい。

【0015】上記のように、本発明の特徴的な金属反射層を有する光情報記録媒体は、具体的には、色素記録層の上にスパッタ法を利用して金属反射層を形成する際に、スパッタ室内の到達真空度を 9×10^{-3} Pa以下の雰囲気下で、かつ該室内に不活性気体を流通させながら行うことにより、製造することができる。以下に、本発明の光情報記録媒体を製造する方法を説明する。

【0016】透明基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えばガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィンおよびポリエステルなどを挙げることができる。これらの材料は、所望により併用してもよい。なお、これらの材料はフィルム状としてまたは剛性のある基板として使うことができる。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。

【0017】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善、接着力の向上および記録層の変質防止を目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤を挙げることができる。

【0018】下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解又は分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005~20 μm の範囲にあり、好ましくは0.01~10 μm の範囲である。

【0019】基板（または下塗層）上には、トラッキング用溝またはアドレス信号等の情報を表わす凹凸（プレグループ）が形成されていることが好ましい。このプレ

グループは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成されることが好ましい。

【0020】また、プレグループの形成を、プレグループ層を設けることにより行ってもよい。プレグループ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうちの少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。この場合のプレグループ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパ）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、更にこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグループ層の層厚は一般に、0.05~100 μm の範囲にあり、好ましくは0.1~50 μm の範囲である。

【0021】プレグループの深さは0.01~0.3 μm の範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2~0.9 μm の範囲にあることが好ましい。またプレグループ層の深さを0.15~0.2 μm の範囲にすることにより反射率を殆ど低下させることなく感度を向上させることができ、特に好ましい。従って、このような光ディスク（深いプレグループの基板に色素記録層および反射層が形成された光ディスク）は、高い感度を有することから、低いレーザーパワーでも記録が可能となり、これにより安価な半導体レーザーの使用が可能となる、あるいは半導体レーザーの使用壽命を延ばすことができる等の利点を有する。

【0022】プレグループが設けられた基板上には、色素記録層が設けられる。色素記録層に用いられる色素は特に限定されない。例えば、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、イミダゾキノキサリン系色素、ピリリウム系・チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、Ni、Crなどの金属錯塩系色素、ナフトキノロン系色素、アントラキノロン系色素、インドフェノール系色素、メロシアニン系色素、オキソノール系色素、ナフトアニリン系色素、トリフェニルメタン系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系・ジイ

ンモニウム系色素及びニトロソ化合物を挙げるができる。これらの色素のうちでは、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、アズレニウム系色素、スクワリリウム系色素、オキソノール系色素及びイミダゾキノキサリン系色素が好ましい。特に好ましくは、シアニン系色素である。これらのシアニン系色素は、例えば、前記の特開平4-175188号公報に記載されている。

【0023】色素記録層の形成は、色素、好ましくは更に退色防止剤を（所望により結合剤を加えて）溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布して塗膜を形成したのち乾燥することにより行なうことができる。

【0024】色素記録層形成用の塗布液の溶剤の例としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げるができる。上記溶剤は使用する色素の溶解性を考慮して単独または二種以上を適宜併用することができる。塗布液中には更に酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤など各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0025】結合剤の例としては、例えば、ゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げるができる。色素記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素100重量部に対して一般に0.2~20重量部、好ましくは0.5~10重量部、更に好ましくは1~5重量部である。このようにして調製される塗布液中の色素の濃度は一般に0.01~10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5重量部の範囲にある。

【0026】退色防止剤の代表的な例としては、ニトロソ化合物、金属錯体、ジインモニウム塩、アミニウム塩

10

20

30

40

50

などを挙げることができる。これらの例は、特開平2-300288号、同3-224793号、あるいは同4-146189号等の各公報に記載されている。退色防止剤を併用する場合には、その使用量は、色素の量に対して、通常0.1~50重量%の範囲であり、好ましくは、0.5~45重量%の範囲、更に好ましくは、3~40重量%の範囲、特に5~25重量%の範囲である。

【0027】塗布方法としては、スプレー法、スピニングコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。色素記録層は単層でも重層でもよい。色素記録層の層厚は一般に20~500nmの範囲にあり、好ましくは、50~300nm、更に好ましくは、80~250nm、特に好ましくは、100~200nmの範囲にある。

【0028】上記色素記録層の上には、本発明の特徴的な要件である反射層が設けられる。反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属あるいはステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al及びステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組合せで、または合金として用いてもよい。本発明の構成の場合、反射層がAg金属、もしくはAg合金からなる層である場合に特に有効である。具体的には、反射層が、Ag金属又はPt、Cu、Au及びAlから選ばれた少なくとも一種の金属を含むAg合金から形成されている場合である。上記Ag合金の場合、Ag金属以外の金属の含有率は、多くても40重量%であり、好ましくは、30重量%以下であり、更に好ましくは、20重量%以下である。なお、反射層には、保存安定性等の特性を更に改良するために、例えば、酸素、フッ素、硫黄などの他の元素やその他の化合物を少量添加してもよい。

【0029】反射層の形成は、上記の材料を用い、前記図6に示したスパッタ装置を用いて行うことができる。但し、本発明では、スパッタ時、スパッタ室内の酸素、水蒸気などの活性気体をできるだけ排除して反射層に不純物層が形成されないようにするために、スパッタ室内の到達真空度を 9×10^{-3} Pa以下（好ましくは、 1×10^{-4} ~ 8×10^{-3} Pa、更に好ましくは、 5×10^{-4} ~ 7×10^{-3} Pa、特に好ましくは、 8×10^{-4} ~ 7×10^{-3} Pa）の雰囲気下に設定する。スパッタ室内に流通させる不活性気体は、一般にアルゴンガスが用いられる。不活性気体の流量は、通常1~100sccm（好ましくは、1.5~80sccm、更に好ましくは、5

~70sccm、特に好ましくは、20~60sccm）の範囲に設定する。このようにして形成される反射層の層厚は、一般的には10~800nmの範囲にあり、好ましくは20~500nmの範囲、更に好ましくは50~300nmの範囲、特に好ましくは50~200nmの範囲である。

【0030】反射層の上には、色素記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層を設けることが好ましい。この保護層は、基板の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けることもできる。保護層に用いられる材料の例としては、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄等の無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、例えば、プラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着剤を介して反射層上及び/または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらを適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。なお、これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層は一般には0.1~100μmの範囲の厚みで設けられる。

【0031】本発明の光情報記録媒体には、例えば、次のようにして情報の記録、再生が行われる。本発明の光情報記録媒体は、通常のCDフォーマットの場合の1倍速（1.2~1.4m/秒）を始めとして、4倍速、6倍速、もしくはそれ以上の高速記録にも使用可能である。本発明の光情報記録媒体は、特に、線速度が4m/秒以上（実用上更に好ましくは、4.5~10m/秒）の範囲でレーザ光を照射して記録するために有利である。以下に、高速記録再生方法について説明する。まず、光情報記録媒体を線速度が4m/秒以上にて回転させながら、基板側から半導体レーザ光などの記録用のレーザ光を照射する。このレーザ光の照射により、色素記録層の照射部分はその光を吸収して局所的に温度上昇し、ビットが生成され、その光学特性を変えることにより情報が記録される。一般に、記録光は500nm~850nmの範囲の波長の半導体レーザ光が用いられる。好ましくは500nm~800nmの範囲の波長の半導体レーザ光である。特に、CD-R型の光情報記録媒体においては、770~790nmの範囲の波長のレーザ光が適している。このように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を通常の1倍速~30倍速の線速度で回転させながら半導体レーザ光を基板側から照射して、そ

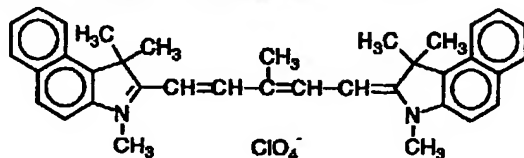
11

の反射光を検出することにより行うことができる。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例を記載する。

【実施例1】下記のシアニン色素(A)を2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解し、色素記録層*



12

*形成用塗布液を調製した。塗布液の調製は、超音波溶解法を利用して1時間行なった。得られた溶液の色素の濃度は、2.65重量/体積%であった。

【0033】

【化1】

(A)

【0034】この塗布液を、表面にスパイラル状のプレグループ(トラックピッチ:1.6 μ m、プレグループ幅:0.5 μ m、プレグループの深さ:0.17 μ m)が射出成形により形成されたポリカーボネート基板(直径:120mm、厚さ:1.2mm、帝人(株)製のポリカーボネート、商品名:バンライトAD5503)の※

※そのプレグループ側の表面にスピンコートにより塗布し、色素記録層(グループ内の厚さ:約160nm、ランド部の厚さ:約90nm)を形成した。

【0035】次に、色素記録層上にAgを図6に示すスパッタ装置を用い、下記のスパッタ条件にてスパッタして層厚約90nmの反射層を形成した。

スパッタ条件:ターゲットと基板との距離:6cm

スパッタ電力:1.5kW

スパッタガス:Ar(Arの流量:50sccm)

スパッタ室内の到達真空度:5 $\times 10^{-3}$ Pa

スパッタ時間:5.5秒

更に反射層上に、UV硬化性樹脂(商品名:SD318、大日本インキ化学工業(株)製)をスピンコートにより塗布した後、この上から紫外線を照射して層厚8 μ mの保護層を形成した。以上の工程により、基板、色素記録層、金属反射層及び保護層からなる本発明に従うCD-R型の光ディスクを製造した。

【0036】【実施例2~4】実施例1において、反射層を形成する際のスパッタ条件(到達真空度及び/又はArの流量)を下記の表1に示すように変更したこと以外は同様にしてCD-R型の光ディスクを製造した。なお、上記のスパッタ条件の変更に伴ってスパッタ時間も変更した。

【0037】【実施例5】実施例1において、色素記録層の厚みを180nmに変更したこと以外は同様にして本発明に従うCD-R型の光ディスクを製造した。

【0038】【比較例1】実施例1において、反射層を形成する際のスパッタ室内の到達真空度を1 $\times 10^{-2}$ Paに変更したこと以外は同様にして比較用のCD-R型の光ディスクを製造した。なお、上記のスパッタ条件の変更に伴ってスパッタ時間も変更した。

【0039】【比較例2】比較例1において、色素記録層の厚みを180nmに変更したこと以外は同様にして比較用のCD-R型の光ディスクを製造した。

【0040】【オージェ電子分光法による測定】上記実施例及び比較例で得られた光ディスクを色素記録層と反射層との間で剥離した。そして反射層の表面側に付着した色素をエタノールを用いて洗い流した後、該反射層の表面をオージェ電子分光光度計(PHI-660、UL★50

★VAC-PHI社製)を用いて測定した。

(1)測定条件:

加速電圧:3kV、試料傾斜角:45度、絞り:8mm、試料電流:40mA、エミッション電流:50 μ A、倍率:200倍

(2)イオン銃条件:

ビーム電圧:3.5kV、ガス圧:15 $\times 10^{-3}$ Pa、エミッション電流:25 μ A、オブジェクトレンズ:360、コンデンサレンズ:5.0、測定頻度:30秒スパッタする毎に1回、スパッタ面積:約2 $\times 2$ mm四方
Ag:351eV MNN遷移
C:272eV KLL遷移
の最強ピークを用いて測定した。

【0041】図1及び図3は、それぞれ本発明に従う光ディスク(実施例1及び3)の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフを示す。また、図5は、従来の方法に従い製造した光ディスク(比較例1)の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフを示す。そしてAg反射層中の炭素原子混在領域(表面からの厚さ)、及びAg原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域(C/Ag>1で示される表面からの厚さ)を前述した手法に従いそれぞれオージェ電子分光法に従って得たグラフより求めた。また他の光ディスクについてもAg反射層中の炭素原子混在領域、及びAg原子に対する炭素原子の存在比が1より大きい領域を同様にして求めた。得られた測定結果を表1に示す。

【0042】[光情報記録媒体としての評価]

反射率及び3Tビットジッターの測定

光ディスクを23℃で50%RHの条件下で24時間保存後(F)、及び80℃で85%RHの条件下で24時間保存後(S)のサンプルを用意した。そしてこれらのサンプルの反射率及び3Tビットジッターを以下の方法で測定した。

①OMT-2000(パルステック社製)評価機を用いて、光ディスクに波長787nmの半導体レーザー光を照射し、アングループをトラッキングしながら、線速1.2m/s(1倍速)にて記録レーザーパワーを4.0mW

～8.0mWまで0.5mW刻みで変え、最適記録パワ*

*一でEFM信号を記録した。その後、記録した信号を同じ評価機を用いてレーザーパワー0.5mW、線速1.2m/sで再生した。再生時の最適記録パワーにおける3Tビットジッターを測定した。又、アングループ(非記録領域)の反射率も測定した。

【0043】②上記①において、線速4.8m/s(4倍速)にて同様な条件で記録した後、同様にして再生し、反射率及び3Tビットジッターを測定した。得られた評価結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

表1

実施例	スパッタ条件		反射層の構成			評価結果					
	到達真空度	Ar流量	C原子濃度	C/Ag>1領域	色素記録層の厚み	反射率	3Tビットジッター				
	(Pa)	(sccm)	(nm)	(nm)	(nm)	(%)	1倍速	4倍速	F	S	
実施例1	5	50	0.6	0.1	160	71	30	30	31	32	
実施例2	1	50	0.8	0.3	160	70	29	30	31	30	
実施例3	1	10	1.7	0.7	180	70	30	31	31	31	
実施例4	1	2	4.2	2.1	160	68	30	31	32	33	
実施例5	5	50	0.6	0.1	180	73	29	30	31	31	
比較例1	10	50	8.2	3.0	160	62	33	36	38	41	
比較例2	10	50	8.2	3.1	180	65	31	36	37	41	

注1) 評価結果の「F」は、製造後、23℃、50%RH下で24時間保存後の光ディスクを意味する。「S」は、製造後、80℃、85%RH下で24時間保存後の光ディスクを意味する。

注2) C原子濃度領域及びC/Ag>1で示される領域は、反射層の色素記録層側の表面からの厚さを意味する。

【0045】上記表1の結果から、従来に比べて高い到達真空度下でスパッタを行って反射層を形成することにより製造した本発明に従う光ディスク(実施例1～5)の場合には、高い反射率を示すことがわかる。一方、従来

※来のスパッタ条件でスパッタを行って反射層を形成することにより製造した比較用の光ディスク(比較例1及び2)の場合には、十分な反射率を示していない。そのため、比較例2に見られるように、色素記録層を厚くして

15

反射率を高めることができるが、高温高湿下での保存後にジッター値が上昇しやすくなり、また特に、高速記録を行った場合には、ジッター値の上昇が著しく、高速記録に適応しにくくなることがわかる。

【0046】

【発明の効果】本発明に従う方法で製造された光情報記録媒体は高い反射率を示し、また高速記録に十分適応でき、しかも高い保存耐久性も備えている。

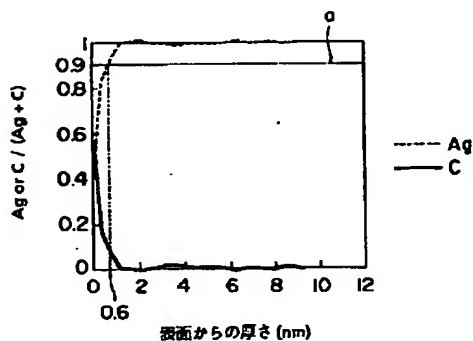
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に従う光ディスク（実施例1）の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフである。

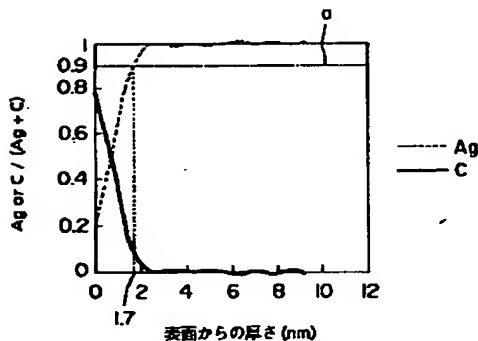
【図2】図2は、図1の拡大図である。

【図3】図3は、本発明に従う光ディスク（実施例3）の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光

【図1】



【図3】



16

法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフである。

【図4】図4は、図3の拡大図である。

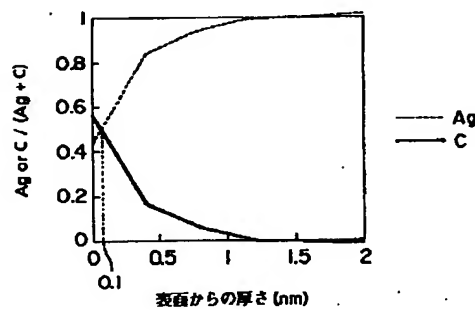
【図5】図5は、従来の方法に従い製造した光ディスク（比較例1）の色素記録層側のAg反射層の表面をオージェ電子分光法に従ってAg原子と炭素原子の存在量を測定したグラフである。

【図6】図6は、二極グロー放電管構造を有する代表的なスパッタ装置のスパッタ室の模式図である。

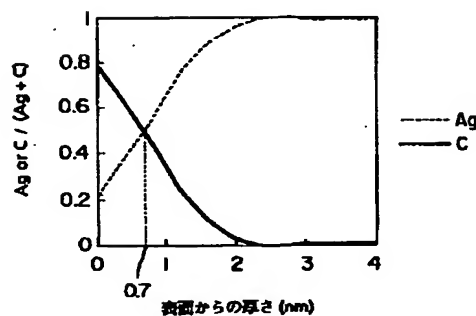
【符号の説明】

- 1 スパッタ室
- 2 陰極（ターゲット）
- 3 陽極
- 4 基板
- 10 スパッタ装置

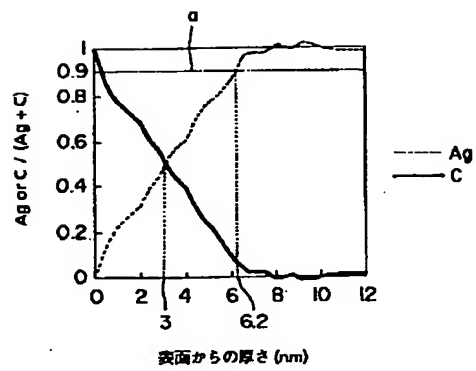
【図2】



【図4】



【図5】



【図6】

